

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138464
 (43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.CI. C08L 69/00
 C08K 5/13
 C08K 5/50

(21)Application number : 06-126155 (71)Applicant : DOW CHEM CO:THE
 (22)Date of filing : 08.06.1994 (72)Inventor : EIFFLER JUERGEN
 LEE ROBIN J

(30)Priority

Priority number : 93 73852 Priority date : 08.06.1993 Priority country : US

(54) POLYCARBONATE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the stabilized title composition with no yellowing and degradation by heat and ultraviolet rays containing a polycarbonate and a stabilizer composition comprising a specific phosphine and a hindered phenol.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a polycarbonate and (B) a substantially epoxide-free stabilizer composition comprising (i) a phosphine of the formula: PR₁R₂R₃ (wherein R₁, R₂ and R₃ are each alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl or the like) (preferably triethylenephosphine, triamylphosphine or the like, especially preferably triphenylphosphine) and (ii) a hindered phenol (preferably 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and or like). Moreover, a weight ratio of component i to component ii in component B is preferably 0.2:1 to 5:1 and the composition preferably contains an organic light diffuser.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3313887

[Date of registration] 31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平7-138464

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 69/00	KKM			
C08K 5/13	KKJ			
5/50				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-126155
 (22)出願日 平成6年(1994)6月8日
 (31)優先権主張番号 073852
 (32)優先日 1993年6月8日
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 5900000020
 ザ・ダウケミカルカンパニー
 THE DOW CHEMICAL COMPANY
 アメリカ合衆国、ミシガン 48640,
 ミッドランド、アボットロード、ダウ
 センター 2030
 (72)発明者 ユエルゲン・アイフラー
 ドイツ連邦共和国 2160 シュターデ,
 ヴァーグナーシュトラーセ 56
 (74)代理人 弁理士 湯浅恭三(外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリカーボネート組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明はポリカーボネート組成物を提供する。

【構成】 本発明のポリマー組成物は、

A. ポリカーボネート；および

B. (a) 一般式

$P R' R^2 R'$ (I)

(式中、R'、R²、およびR³は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィン；および(b) ヒンダードフェノール

を含有した安定剤組成物；を含む。必要に応じて、有機光拡散剤がポリカーボネートに混合される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A. ポリカーボネート；および

B. (a) 一般式

$P R^1 R^2 R^3$ (I)

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび／または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である) で示されるホスフィン；および(b) ヒンダードフェノールを含有した実質的にエポキシドを含まない安定剤組成物；を含んだポリマー組成物。

【請求項 2】 ホスフィン(a)とヒンダードフェノール(b)との重量比が0.2:1~5:1である、請求項1記載のポリマー組成物。

【請求項 3】 有機光拡散剤をさらに含有した、請求項1記載のポリマー組成物。

【請求項 4】 請求項1~3のいずれか一項に記載のポリマー組成物から得られる造形品。

【請求項 5】 (a) 一般式

$P R^1 R^2 R^3$ (I)

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび／または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である) で示されるホスフィン；および

(b) ヒンダードフェノール

を含有した実質的にエポキシドを含まない安定剤組成物とポリカーボネートとをブレンドし、次いでこのブレンド物をペレットやグラニュールに加工する工程を含む、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する方法。

【請求項 6】 得られたペレットやグラニュールを造形品に形成する工程をさらに含む、請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、安定剤組成物を含有したポリカーボネート組成物、前記ポリカーボネート組成物から製造される造形品、およびポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 当業界において一般的に知られているように、公知の熱可塑性ポリマーのほとんどは、熱、湿気、および／または紫外線にさらされるとある程度の影響を受ける。熱および／または紫外線によるポリマーの劣化が起こると、しばしばポリマーが黄変し、その分子マス(molar mass)の崩壊をきたす。したがって、通常は熱可塑性ポリマーを安定剤で処理する。従来技術においては、種々の熱可塑性ポリマーに対して多

種多様な安定剤が提唱されている。例えば、ポリカーボネートを熱または熱酸化による崩壊が起こらないよう安定化するために、ある特定の有機ホスファイト、有機ホスホナイト(phosphonite)、または有機ホスフィン(必要に応じて、エポキシドやポリジアルキルシロキサンと組み合わせる)を使用することが提唱されている。例えばホスフィンによるポリカーボネートの安定化が、米国特許第4,092,288号および米国特許第4,627,949号に開示されている。ホスフィンによって安定化されたポリカーボネート造形品は、比較的長い時間にわたって高温にさらされるようなすべての場合に対して有用であること、そしてさらに、特に光の分野において高い透明性が必要とされるすべての物品(例えば、ポリカーボネートシートを有するランプカバーや透明板ガラス)に対して有用である、ということが米国特許第4,627,949号に開示されている。

【0003】 さらに、ポリカーボネートは沸騰水と接触させると加水分解を起こすことが知られている。ポリカーボネートの加水分解は、熱安定剤(例えばホスファイトやホスホナイト)が存在すると加速される。エポキシドや有機ケイ素化合物が、ポリカーボネートを加水分解が起こらないよう安定化することが知られている。

【0004】 さらに、紫外線が特に酸素や湿気と組合わさせて影響を及ぼすと、ポリカーボネートが光酸化によって攻撃を受けることも知られている。ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の他に、アクリル酸エステルやマロン酸誘導体も紫外線安定剤として提唱されている。

【0005】 米国特許第4,722,955号は、カーボネートポリマー、熱安定化用リン化合物、内部非環式エーテル結合(internal acyclic ether linkage)を有するエポキシ化合物、および必要に応じてヒンダードフェノール、を含んだカーボネートポリマー組成物を開示している。リン化合物は、有機ホスフィン、有機ホスフェート、または好ましくは有機ホスホナイトもしくは有機ホスファイトである。これらのカーボネートポリマー組成物は、他の公知のカーボネートポリマー組成物と比較して、優れた光学的性質と改良された光学的安定性を有するけれども、かなり高い温度(例えば280℃以上)におけるこれら組成物の着色安定性(color stability)はまだ、望ましいとされるほどには高くない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、高い着色安定性を有するポリカーボネート組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、極めて高い温度でも、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する安定剤組成物、を含んだポリカーボネート組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様は、

A. ポリカーボネート；および

B. (a) 一般式

$P R' R' R'$ (I)

(式中、 R' 、 R' 、および R' は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび／または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィン；および(b) ヒンダードフェノールを含有した実質的にエボキシドを含まない安定剤組成物；を含んだポリマー組成物に関する。

【0008】本発明の他の態様は、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化するために、上記の安定剤組成物を使用することに関する。

【0009】本発明のさらに他の態様は、有効量の安定剤組成物とポリカーボネートとをブレンドし、そして必要に応じてこのブレンド物をペレットもしくはグラニュールに、および／または造形品に加工する工程を含む、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する方法に関する。

【0010】本発明のさらに他の態様は、本発明のポリマー組成物から製造された造形品である。

【0011】驚くべきことに、(a) ホスフィンと(b) ヒンダードフェノールとを組み合わせたほうが、(a) ホスフィン単独または(b) フェノール単独の場合に比べて、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化するのが予想外により一層有効であることが見いだされた。安定剤組成物中に含まれる二成分の相乗効果によって与えられるポリカーボネートの着色安定性のアップは、種々のポリカーボネート組成物を熱にさらした後の該組成物の黄色度指数を比較することによって明らかとなる。一般に、(a) ホスフィンと(b) ヒンダードフェノールの組み合わせ物を含有したポリカーボネート組成物は、(a) ホスフィン単独又は(b) ヒンダードフェノール単独を含有した相当するポリマー組成物より、着色による黄色度がかなり低い。驚くべきことに、この安定剤組成物は、必須量のエボキシド（例えば、米国特許第4,722,955号に開示のエボキシ化合物）が存在しなくても極めて効率的である、ということも見いだされている。米国特許第4,722,955号に開示されているように、エボキシ化合物は、ホスホナイトやホスマイトの安定化効果を高める。しかしながら、米国特許第4,722,955号の開示内容とは反対に、驚くべきことに、式(I)のホスフィンとヒンダードフェノールとの組み合わせ物は、式(I)のホスフィン、ヒンダードフェノール、およびエボキシ化合物の組み合わせ物と比較して、少なくとも同等程度に効率的であり、そして一般に、高温においてポリカーボネートに着色安定性を付与するという点でより一層効率的であ

る、ということが見いだされている。

【0012】本発明のポリカーボネート組成物中に使用される安定剤組成物は、(a) 一般式

$P R' R' R'$ (I)

(式中、 R' 、 R' 、および R' は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび／または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィンを含有している。

【0013】基 R' 、 R' 、および R' は、同一でも異なっていてもよい。

【0014】アルキル基については、1～18個（好ましくは1～12個）の炭素原子を有するものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、またはオクタデシル基等がある。アルキル基は、直鎖であっても枝分かれ鎖であってもよい。

【0015】シクロアルキル基については、5個または6個の炭素原子を有するもの（例えばシクロペンチル基やシクロヘキシル基）が好ましい。

【0016】アリール基については、6～14個の炭素原子を有するもの（例えばフェニル基やナフチル基）が好ましい。アリール基は、上記アルキル基の1つ以上、および／または1つ以上のハロゲン（例えばフッ素、塩素、もしくは臭素）、および／または1つ以上のアルコキシ基で置換されていてもよい。アルコキシ基が存在する場合、アルコキシ基は1～6個の炭素原子を有するものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシル基、イソブロボキシル基、n-ブトキシル基、sec-ブトキシル基、またはtert-ブトキシル基等がある。置換されている場合、アリール基は、1つ、2つ、または3つの置換基で置換されているのが好ましい。

【0017】アリールアルキル基に関しては、アルキル基は上記のアルキル基が好ましく、また好ましいアリール基はフェニルである。好ましいアリールアルキル基はベンジル、ブチルフェニル、またはトリルである。

【0018】式(I)で示される好ましいホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリアミルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、ジフェニルオクタデシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(ブチルフェニル)ホスフィン、トリ-p-トトリルホスフィン、トリ(p-ノニルフェニル)ホスフィン、トリナフチルホスフィ

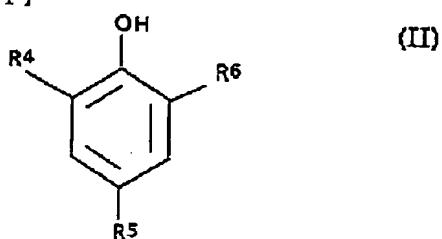
ン、トリ(p-クロロフェニル)ホスフィン、トリ(p-フルオロフェニル)ホスフィン、ジフェニルベンジルホスフィン、ジフェニル-(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン、ジフェニル-1,4-ジヒドロキシ-2-ホスフィン、およびフェニルナフチルベンジルホスフィン等がある。式(I)で示される最も好ましい化合物はトリフェニルホスフィンである。

【0019】安定剤組成物は、式(I)のホスフィンの1種以上を含有してもよい。式(I)のホスフィンおよびこれらのホスフィンを製造する方法は、当業界にはよく知られている。

【0020】安定剤組成物はさらに、1種以上のヒンダードフェノールを含む。“ヒンダードフェノール”という表現は、当業界では一般的に知られている。ヒンダードフェノールは種々のポリマー（例えば塩素化ポリエレン、PVC、およびポリスチレン）に対する有用な酸化防止剤であることがよく知られている。ヒンダードフェノールとそれらの使用法については、ウルマンによる「エンサイクロペディア・オブ・インダストリアルケミストリー」、Vol. 3、「酸化防止剤」、95~98ページ、第5版、1985年、VCH Verlagsgesellschaft mbHおよび「エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・エンジニアリング」、Vol. 2、「酸化防止剤」、75~91ページ、1985年、John Wiley & Sons, Incに説明されている。ヒンダードフェノールを合成する方法も、当業界においてよく知られている。

【0021】好ましいヒンダードフェノールは式(I)

【化1】



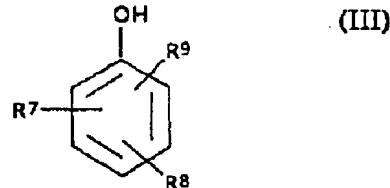
で示されるヒンダードフェノールであり、このときR⁴、R⁵、およびR⁶はそれぞれ独立に、C_{1~}アルキル基、C_{1~}ヒドロキシアルキル基、またはC_{1~}アルコキシ基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブロピル基、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシル基等がある。

【0022】一般には少なくとも1つの基、好ましくは少なくとも2つの基が、式(I)の分子に対して立体障害を与えなければならない。基R⁴、R⁵、およびR⁶

のうちの少なくとも1つがイソブチルまたはtert-ブチルであるのが好ましく、少なくとも2つがイソブチルまたはtert-ブチルであるのがさらに好ましい。式(I)のヒンダードフェノールの好ましい例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール等がある。

【0023】他の好ましいヒンダードフェノールは式(III)

【化2】



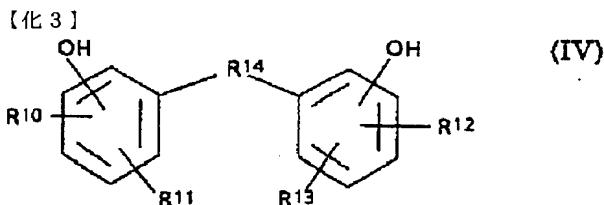
で示されるヒンダードフェノールであり、このときR⁷、R⁸、およびR⁹はヒドロキシル基に対してオルト位とパラ位に配置されており、R⁷はC_{1~}アルキル基であり、R⁸はC_{1~}アルキル基、または1つ以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホスホネート、チオエステル、および/またはチオエーテル官能価を含んでいて、且つ最大24個まで（好ましくは最大12個まで）の炭素原子を有する基（例えば、-CH₂-CH₂-C(O)-O-C_{1~}H_{1~}基または-CH₂-S-C_{1~}H_{1~}）であり、そしてR⁹は、1つ以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホスホネート、チオエステル、および/またはチオエーテル官能価を含んでいて、且つ最大24個まで（好ましくは最大12個まで）の炭素原子を有する基（例えば、-CH₂-CH₂-C(O)-O-C_{1~}H_{1~}基または-CH₂-S-C_{1~}H_{1~}）である。

【0024】R⁷またはR⁸、あるいはこれらの両方がC_{1~}アルキル基であるとき、これらはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基であるのが好ましい。

【0025】式(III)のヒンダードフェノールの好ましい例としては、オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート（イルガノックス1076として市販）、2-メチル-4,6-ビス（（オクチルチオ）-メチル）-フェノール（イルガノックス1520として市販）、2,6-ジ-tert-ブチル-4-（ジメチルアミノメチル）フェノール、および3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル・ジ-O-エチルホスホネート（イルガノックス1222として市販）などがある。

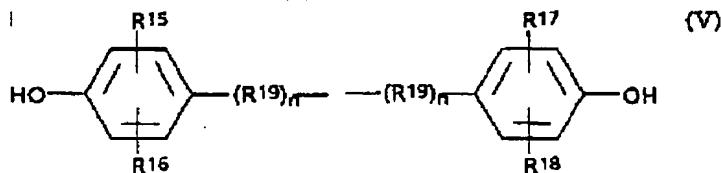
【0026】他の好ましいヒンダードフェノールは2つ

のフェノール性ヒドロキシル基を含み、例えば式 (I V)



で示されるヒンダードフェノールであり、このとき R^{10} , R^{11} , R^{12} , および R^{13} はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 n -ブロピル基、イソブロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t er t -ブチル基、ベンチル基、またはヘキシル基）であり、そして R^{14} は、1～12個（好ましくは1～6個、さらに好ましくは1～4個）の炭素原子を有する直鎖状または枝分かれ鎖状のアルキレン基（例えば、メチレン、エチリデン、またはブチリデン）、あるいは1つ以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホスホネート、チオエステル、および／またはチオエーテル官能価を含み、かつ最大18個（好ましくは最大12個）までの炭素原子を有する二価の基〔例えば、 $-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_2-CH_2-O-$
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C(O)-C$
 $H_2-CH_2-CH_2-C(O)-O-C(O)-CH_2-CH_2-$
 $-CH_2-CH_2-C(O)-NH-(CH_2)-NH-C(O)-$
 $CH_2-CH_2-CH_2$ 、または $-CH_2-CH_2-C(O)-NH-NH-C(O)-$
 $CH_2-CH_2-CH_2$ 〕である。

【0027】基 R^{10} , R^{11} , R^{12} , および R^{13} の通常は少なくとも2つ（好ましくは4つ）が、式 (IV) の分子に対して立体障害を与えるなければならない。基 R^{10} , R^{11} , R^{12} , および R^{13} のうちの少なくとも1つがイソ



で示されるヒンダードフェノールであって、このとき R^{15} , R^{16} , R^{17} , および R^{18} はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 n -ブロピル基、イソブロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t er t -ブチル基、ベンチル基、またはヘキシル基）であり、 R^{19} は1～12個（好ましくは1～6個、さらに好ましくは1～4個）の炭素原子を有する直鎖状または枝分かれ鎖状のアルキレン基（例えば、メチレン、エチリデン、またはブチリデン）、あるいは1つ以上のエステル、エーテル、チオエーテル、アミド、および／またはアミン官能価を含み、かつ最大18個（好ましくは最

少なくとも2つがイソブチルまたは t er t -ブチルであるのが好ましく、少なくとも2つが t er t -ブチルまたは t er t -ブチルであるのがさらに好ましい。式 (IV) の好ましいヒンダードフェノールとしては、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ- t er t -ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6- t er t -ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6- t er t -ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス [4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)] フェノール、4, 4'-ブチリデンビス (6- t er t -ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ- t er t -ブチルフェノール)、N, N'-1, 6-ヘキサメチレンビス-3-(3, 5-ジ- t er t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニアミド（イルガノックス1098として市販）、1, 6-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ- t er t -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート（イルガノックス259として市販）、トリエチレングリコールビス [3-(3- t er t -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)] プロピオネート（イルガノックス245として市販）、N, N'-ビス (3, 5-ジ- t er t -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン（イルガノックスMD1024として市販）、ニッケルビス [O-エチル (3, 5-ジ- t er t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、およびカルシウムビス [O-エチル (3, 5-ジ- t er t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート（イルガノックス1425として市販）などがある。

【0028】他の好ましいヒンダードフェノールは式 (V)

【化 4】

40 大12個）までの炭素原子を有する二価の基〔例えば、 $-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_2-CH_2-O-$
 $-CH_2-CH_2-O-C(O)-CH_2-CH_2-$ 〕であり、そして n は0または1である。

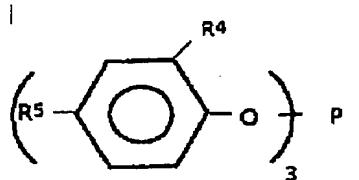
【0029】基 R^{15} , R^{16} , R^{17} , および R^{18} のうちの一般には少なくとも2つが、好ましくは4つが式 (V) の分子に対して立体障害を与えるなければならない。基 R^{15} , R^{16} , R^{17} , および R^{18} の少なくとも1つがイソブチルまたは t er t -ブチルであるのが好ましく、少なくとも2つがイソブチルまたは t er t -ブチルであるのがさらに好ましい。好ましいヒンダードビスフェノー

ルは、4, 4' -チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)またはチオジエチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート(イルガノックス1035として市販)である。

【0030】他の好ましいヒンダードフェノールとしては、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]メタン(イルガノックス1010として市販)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(イルガノックス1330として市販)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 5, 5-テトラ-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ベンタン、またはエチレングリコール-ビス-[3, 3-ビス-(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブチレート]等のヒンダードポリフェノール; 2, 2-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸ジオクタデシルエステル等のヒドロキシベンジル化合物; β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とアルコール(例えば、オクタデカノールやベンタエリスリトール)とのエステル; 3, 9-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-2, 4, 8, 10-テトラ-オキサスピロー[5, 5]-ウンデカン等のスピロ化合物;などがある。

【0031】ヒンダードフェノールは、好ましくは式(VI)

【化5】



で示される有機ホスファイトとブレンドしてもよく、このときR' と R'' はそれぞれ独立に、式(I I)におけるR' と R'' に対して規定したのと同じ意味を有する。ヒンダードフェノールと有機ホスファイトとの重量比は好ましくは1:4~4:1であり、さらに好ましくは2:1~1:2であり、そして最も好ましくは約1:1である。ヒンダードフェノールと有機ホスファイトとのブレンド物は、式(I)のホスフィンと組み合わせて使用される。

【0032】本発明を実施する上で最も好ましいヒンダードフェノールとしては、テトラキス[メチレン(3,

5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート]メタン(イルガノックス1010として市販)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート(イルガノックス1076として市販)、またはイルガノックス1010とトリ(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(イルガホス168)との1:1ブレンド物(イルガノックスB225として市販)などがある。

【0033】本発明の安定剤組成物は通常、(a)ホスフィンと(b)ヒンダードフェノールを0. 1:1~10:1の重量比にて、好ましくは0. 2:1~5:1の重量比にて、さらに好ましくは0. 25:1~2:1の重量比にて、そして最も好ましくは0. 3:1~1:1の重量比にて含む。

【0034】本発明の安定剤組成物は実質的にエポキシドを含んでいない。このことはつまり、エポキシ化合物が存在しているとしても、安定剤組成物が75 ppm未満(好ましくは50 ppm未満、さらに好ましくは10 ppm未満)のエポキシ化合物しか含有していないということを意味している。測定しうるいかなる量のエポキシ化合物も含有しないのが最も好ましい。

【0035】本発明の安定剤組成物は、(a)ホスフィンと(b)ヒンダードフェノールとを公知の方法でブレンドすることによって作製することができる。ブレンド温度は重要なことではない。室温が最も適切であるが、室温より低くても高くても問題ない。

【0036】本発明の安定剤組成物は、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化するのに極めて有用である。ポリカーボネートは必要に応じて、ABS(アクリロニトリル/バジエン/ステレン)ポリマー、ポリアルキレンテレフタレート(例えばポリエチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリアリーレンスルホン、またはポリオレフィンとブレンドされる。好ましいポリオレフィンは、ポリエチレン、エチレンコポリマー(例えば、エチレン/プロピレンコポリマーやエチレン/アクリレートコポリマー)、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン、またはポリメチルベンテンである。これらのポリマーは、当業界ではよく知られているものである。上記ポリマーの1種以上とポリカーボネートとのブレンド物は、ポリマー混合物のトータル重量を基準として、通常は少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、さらに好ましくは少なくとも90%のポリカーボネートを含む。

【0037】適切なポリカーボネートが、米国特許第4, 722, 955号における第2欄6~42行と該特許中に引用されている文献に記載されている。本発明のポリマー組成物中に存在する熱可塑性ポリカーボネートは一般には、ジフェノール(例えば、ビスフェノールAおよび/またはビスヒドロキシフェニルフルオレン)とホスゲンもしくは炭酸ジエステルとを反応させることに

よって得られるポリ縮合物である。非置換のジヒドロキシジアリールアルカンに加えて、アリール基がヒドロキシル基に関してオルト位および／またはメタ位にメチル基やハロゲン原子を有するジヒドロキシジアリールアルカンも適切である。ポリカーボネートの出発原料として有用である適切なジフェノールの例が、米国特許第4,627,949号の第2欄第68行～第3欄第22行に記載されている。ポリカーボネートは、ビスフェノールAとホスゲンから製造するのが最も好ましい。本発明のポリマー組成物は、透明な芳香族ポリカーボネートを含有するのが好ましい。

【0038】種々のポリカーボネートとそれらの製造法については、当業界ではよく知られている。ポリカーボネートは、例えば、公知の界面二相法、均質有機溶液法、および／または溶融法によって製造することができる。米国特許第4,092,288号は、第4欄第4～68行と実施例1において芳香族ポリカーボネートとそれらの製造法を開示している。これとは別に、ポリカーボネートは、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネートからエステル交換反応によって製造することもできる。

【0039】枝分かれしたポリカーボネートも適切である。ポリカーボネートが枝分かれされる場合、ポリカーボネートは、好ましくはポリカーボネートの0.01～3重量%（さらに好ましくは0.05～2重量%）の枝分かれ剤（branching agent）を含有する。枝分かれポリカーボネート、それらの製造法、および適切な枝分かれ剤が、例えば米国特許第3,544,514号、ヨーロッパ公開特許出願EP-A-0,411,433号に引用の文献中に記載されている。好ましい枝分かれ剤は1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンである。

【0040】ポリカーボネートは、好ましくは10,000～200,000の、さらに好ましくは15,000～100,000の、そして最も好ましくは17,000～45,000の数平均分子量を有する。

【0041】ポリカーボネートの末端基は同一でも異なっていてもよい。最も好ましい末端基は、p-tert-ブチルフェニル、p-tert-オクチルフェニル、またはフェニルである。ポリカーボネートの架橋に導くことのできる末端基（例えばアリールシクロブテン末端のカーボネートポリマー）が特に有用である。本発明はこれらの例に限定されない。

【0042】本発明のポリマー組成物は、熱可塑性ポリマーの重量を基準として、好ましくは0.001～2重量%の、さらに好ましくは0.01～0.5重量%の、そして最も好ましくは0.02～0.1重量%のホスフィン（a）と、好ましくは0.001～2重量%の、さらに好ましくは0.05～0.5重量%の、そして最も

好ましくは0.1～0.3重量%のヒンダードフェノール（b）を含有する。

【0043】安定剤組成物は、本発明のポリマー組成物が光拡散剤（好ましくは有機光拡散剤）を含有しているときに、特に有効である。光拡散剤は一般に、透明なポリカーボネート中に光散乱特性を導入するために使用される。光拡散剤を含有したポリマー組成物は電気・照明業界において広く使用されており、例えば、照明灯やテレビ用のリヤ・プロジェクション・スクリーンなどの用途がある。しかしながら残念なことに、これら公知の光拡散剤の多くは、熱および／または酸素に対して影響をうけやすい。光拡散剤が高い処理温度でポリカーボネート中に配合されると、あるいは光拡散剤とポリカーボネートのブレンド物が高温で造形品に加工されると、しばしば着色した生成物が得られ、ポリマーの溶融流量の増大（すなわちポリマーの分解）が観察される。この結果、生成物の機械的安定性が低下する。

【0044】驚くべきことに、（a）ホスフィンと（b）ヒンダードフェノールの前記組み合わせ物は、光20拡散剤をポリカーボネート中に配合したときでも、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化するのに極めて有効である、ということが見いだされた。

【0045】ポリマー組成物が光拡散剤を含有する場合、ポリマー組成物は光拡散剤を、ポリカーボネートの重量を基準として通常は0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%、さらに好ましくは0.5～3重量%の量にて含有する。

【0046】本発明のポリマー組成物は、好ましくは有機光拡散剤を含有し、さらに好ましくは架橋したホモポリマーもしくはコポリマーを含有する。公知の有用な光拡散剤の代表的なものは、1～90重量%のシクロヘキシルマレイミドと99～10重量%のスチレンからなる、4～100ミクロンの平均直径を有する球状の架橋コポリマーである。他の有用な光拡散剤は、0.5～100ミクロン（好ましくは1～20ミクロン）の平均直径を有するポリ（メチルメタクリレート）樹脂である。

【0047】本発明のポリマー組成物における最も好ましい光拡散剤は、少なくとも15重量%の、好ましくは20～80重量%の、さらに好ましくは25～60重量%の必要に応じてアルキル化されたアクリレートの重合物、を含有した架橋したホモポリマーもしくはコポリマーである。必要に応じてアルキル化されたアクリレートを共重合させる場合、以下に記載のモノマーの1種以上を共重合に使用するのが好ましい：アレン（例えば、スチレンまたはメチルスチレンやエチルスチレンのようなアルキルスチレン）；オレフィン（例えばブタジエン）；アクリロニトリルもしくはマレイミド。2種以上の必要に応じてアルキル化されたアクリレートを共重合させることができる。アクリレートをアルキル化する場合、アクリレートは好ましくはC₁～C₁₀アルキル基を、さ

らに好ましくは C_{1~4} アルキル基を含む。好ましいアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、およびブチルアクリレートである。

【0048】このような有機光拡散剤とそれらの製造法は一般によく知られている。例えば、ドイツ公開公報第 2146607 号は、0.5~30ミクロンの粒径を有する球状の架橋アクリレートを、例えばアクリル系誘導体、スチレン、塩化ビニル、または酢酸ビニルから得られる可溶性の非架橋ポリマーの連続相中に分散させる、ということを開示している。

【0049】ヨーロッパ公開特許出願 0, 269, 324 号に記載の有機光拡散剤を本発明のポリマー組成物中に配合するのが最も好ましい。この光拡散剤は、2~15ミクロンの平均直径を有するコアー／シェル形態構造の粒子（その粒径分布は、粒子の少なくとも 90 重量% が平均粒子直径の ± 20 % 以内である）、ゴム質アルキルアクリレートポリマーのコアー [アルキル基は 2~8 個の炭素原子を有し、コアーのトータル重量を基準として 0~最大 5 % の架橋剤、および 0~最大 5 % のグラフトリソルバー (graft-linker) と共に共重合されている]、および 1 種以上のポリマーシェルを含む。シェルは、粒子の重量の 5~40 % を構成する。ゴム質のアルキルアクリレートポリマーは、アルキルアクリレートと最大 50 %までの 1 種以上の共重合可能なビニルモノマー（好ましくはモノビニルモノマーであり、例えばアルキルメタクリレートおよび／またはスチレン等のビニルアレーン）とのコポリマーであるのが好ましい。すべてのシェルまたは最も外側のシェルは、アルキルメタクリレート、ビニルアレーン、ビニルカルボキシレート、および／またはアルキルアクリレートのポリマーであるのが好ましい。コアー／シェル形態構造の粒子を含んだ光拡散剤とその製造法についてのさらなる詳細は、ヨーロッパ特許出願 0, 269, 324 号に開示されている（該特許出願の開示内容を参照のこと）。

【0050】有機光拡散剤の平均粒径は、一般には 0.1~100 ミクロンであり、好ましくは 1~15 ミクロンである。粒子の形状は球状であるのが好ましい。

【0051】本発明のポリマー組成物は、必要に応じて添加剤（例えば、蛍光増白剤もしくは蛍光染料、顔料もしくは着色剤、粘着性付与剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、および充填剤など）を含有してもよい。こうした任意の添加剤については、当業界においてよく知られている。本発明のポリマー組成物は、蛍光増白剤もしくは蛍光染料を含む場合には、これらの薬剤を 0.01~3 重量% の量にて含有するのが好ましい。顔料もしくは着色剤が存在する場合、これらの薬剤は 0.0001~5 重量% であるのが好ましい。好ましい離型剤は長鎖脂肪酸のエステルであることが知られており、これらの好ましい配合量は 0.01~2 重量% である。上記のパーセント値はいずれも、ポリマー組成物中の熱可塑性ポリマー

の重量を基準としている。本発明のポリマー組成物は他の酸化防止剤および／または紫外線安定剤（例えば、ホスファイト、ハイポホスファイト、およびホスホナイト等）を含有してもよく、これらの薬剤はポリカーボネートの製造時、または有機光拡散剤の製造時に加えられる。好ましいホスファイトは、前記の式 VI で示されるホスファイトである。

【0052】本発明のポリマー組成物を作製するには、有効量の (a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールをポリカーボネートと、そして必要に応じてさらなる熱可塑性ポリマーと混合する。(a) ホスフィンと

(b) ヒンダードフェノールは、これらの混合物をポリカーボネートと、そして必要に応じてさらなる熱可塑性ポリマーとブレンドする前に、予備混合してもよい。これとは別に、(a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールは、ポリカーボネートと別々に混合してもよい。(a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールは、ポリカーボネートに対して同時に加えてよいし、あるいは逐次に加えてよい。逐次に加える場合には、先ず

(a) ホスフィンを、次いで (b) ヒンダードフェノールを加えるか、あるいはその逆でもよい。(a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールの添加前、添加後、あるいは添加と同時に、1 種以上の任意の添加剤（例えば、前記の光拡散剤など）を熱可塑性ポリマーと混合してもよい。混合温度はあまり重要なことではない。最も適切なのは室温であるが、これより低い温度も高い温度も有用である。しかしながら、熱可塑性ポリマーをグラニュールやペレットに加工する前に、(a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールをポリカーボネートおよび必要に応じてさらなる熱可塑性ポリマー（光拡散剤等の任意の添加剤を含有していてもよい）と混合するのが望ましい。(a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールは、ポリカーボネートが高温にて加工または配合工程に付される前に混合するのが最も好ましい。(a) ホスフィン、(b) ヒンダードフェノール、および任意の添加剤を熱可塑性ポリマーと共に分散またはミキシングする仕方は重要なポイントではない。しかしながら選定されるプロセスは、すべての添加剤がポリカーボネート全体にわたって充分に分散されるようなものでなければならない。

好ましいミキシング装置としては、ミキシングロール、リボンブレンダー、ドウミキサー、およびバンパリーミキサー等がある。公知の押出法によって、混合物をグラニュールやペレットに加工することができる。混合物を押出機に供給し、ストランドに押し出し、次いでこれを加工してペレットやグラニュールにする。好ましい方法は不揮発性押出法 (devolatilizing extrusion process) であり、これについては米国特許第 4, 627, 949 号に一般的に示されている。押出は、好ましくは 200~390 °C の温度で、さらに好ましくは 230~380 °C の

温度で、そして最も好ましくは260～370℃の温度で行われる。

【0053】ペレットやグラニュールは、一般的に知られている方法（例えば、圧縮成形法、射出成形法、および注入成形法など）にて造形品にすることができる。好ましい加工方法は不揮発化射出成形法であり、これについて米国特許第4,627,949号に一般的に説明されている。射出成形は、好ましくは200～380℃の温度で、さらに好ましくは230～370℃の温度で、そして最も好ましくは260～370℃の温度で行われる。造形品の例としては、シートやランプカバー等がある。

【0054】本発明の造形品の黄色度指数は、式(I)のホスフィンのみを含有、ヒンダードフェノールのみを含有、あるいはホスフィン、ヒンダードフェノール、およびエボキシ化合物の組み合わせ物を含有した、公知の対応した造形品の黄色度指数の好ましくは最大約90%であり、さらに好ましくは最大約85%であり、そして最も好ましくは最大約80%である。

【0055】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例によって限定されることはない。特に明記しない限り、部とパーセントはそれぞれすべて重量部および重量%である。

【0056】実施例1～4および比較例A～H

これら実施例の組成物を作製するために、下記のような成分を使用した。

【0057】ポリカーボネート組成物： いずれの実施例においても、ビスフェノールAとホスゲンの界面重結合によって製造した乾燥ポリカーボネートを使用した。ポリカーボネートの溶融流量は3.8である。本組成物は、ポリカーボネートの他に、粘着性付与剤としての1000ppmのセチオール（商標）、紫外線安定剤としての3500ppmのチヌビン234（商標）、蛍光増白剤としての1150ppmのユービテックス（商標）、および1%の光拡散剤（下記）を含む。添加剤の量はいずれも、ポリカーボネートの重量を基準としている。

【0058】ホスフィン(a)： トリフェニルホスフィン(TPI)

ヒンダードフェノール(b)： オクタデシル・3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート [イルガノックス1076（商標）として市販]（別の命名法によれば、本化合物は、ステアリル-3(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートと命名されている。）

PEPQ： 比較のため、テトラキス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ビフェニレン-ジホスホナ

イト [イルガホス-PEPQ（商標）として市販] を使用した。本化合物は、熱分解や着色を起こさないようポリカーボネートを安定化させるのに有用である。

【0059】光拡散剤I： ポリ(ブチルアクリレート)のコアーとポリ(メチルアクリレート)のシェルを有するポリマー。このポリマーは、ローム・アンド・ハース社からパラロイド(Palaoid) EXL5137の商標で市販されている。

【0060】光拡散剤II： 6%の架橋剤を含み、8ミクロンの平均粒径を有する架橋ポリ(メチルメタクリレート)。このポリマーは、セキスイ・プラスチック社からMBX K-8の商標で市販されている。光拡散剤IIを使用する場合、さらに150ppmの二酸化チタンをポリカーボネート組成物中に配合する。

【0061】光拡散剤III： 二相のアクリレート/ステレンポリマー。本ポリマーは馳消剤として広く使用されており、デグッサ社からデグッサOP278の商標で市販されている。

【0062】実施例と比較例のすべてにおいて、上記のポリカーボネート組成物に、下記表に記載の量の安定剤または安定剤組成物を混合した。表記されているppmはポリカーボネートの重量を基準としている。混合物を365℃の温度で押し出してペレットにした。押出は、ガス抜きされている状態にて行われる(300rpm, 60～70%トルク)。押出後のペレットの溶融流量を測定した。ペレットを300℃にて射出成形して、厚さ3.2mmのブラックとした。黄色度指数、全体としての光透過率、およびブラックの光拡散度を測定した。

【0063】ASTM D 1238-88にしたがって溶融流量を測定した。

【0064】ポリカーボネート組成物の加工後に溶融流量が実質的に増大したことは、ポリマーの平均分子量が減少したこと示している。

【0065】ASTM D 1925-70にしたがって黄色度指数(YI)を測定した。

【0066】黄色度指数は、ポリカーボネート組成物の着色の程度を示している。指数の値が小さくなるほど、着色によるポリカーボネート組成物の黄色度は低くなる。

【0067】ASTM D-1003にしたがって全光透過率と光拡散率を測定した。

【0068】実施例1～3と比較例A～Fを第1のシリーズとして実施した。得られた結果を下記の表Iに示す。

【0069】

【表1】

表I

実施例	光拡散剤	TPI (ppm)	イルガホス1076 (ppm)	PEPQ (ppm)	溶融流量	黄色度指数	全透過率(%)	光拡散率(%)
A	I	1000	—	—	4.9	8.0	64.3	53.3
B	I	2000	—	—	5.2	8.3	64.5	53.4
C	I	—	2000	—	4.2	8.4	63.5	52.6
1	I	500	1500	—	4.6	6.7	63.7	52.7
D	I	—	—	1000	5.9	9.0	59.7	49.2
E	II	1000	—	—	5.0	11.6	60.9	50.3
2	II	500	1500	—	4.6	10.5	63.5	52.6
F	III	1000	—	—	4.7	11.0	89.6	39.8
3	III	500	1500	—	4.4	9.8	91.4	39.3

実施例1と比較例A～Cとを比較することにより、式(I)のホスフィンとヒンダードフェノールとの組み合わせ物のほうが、式(I)のホスフィン単独またはヒンダードフェノール単独より、ポリカーボネート組成物の着色をはるかに効果的に防止していることがわかる。実施例1のポリカーボネートシートの黄色度指数は、比較例A、B、およびCのポリカーボネートシートの黄色度指数よりかなり小さい。

【0070】黄色度指数に関して、比較例Aの結果は比較例Bの結果より良好である。したがって、実施例2と3における安定剤組成物は、1000 ppmのTPI

(安定剤として)と同等である。2つの比較、すなわち(a) 比較例Eと実施例2との比較、および(b) 比較例Fと実施例3との比較により、着色を防止する上でのホスフィンとヒンダードフェノールとの相乗効果は、有機光拡散剤の種類には依存しないことがわかる。

20 【0071】第2のシリーズの実験においては、実施例4および比較例GとHを実施した。得られた結果を下記の表IIに示す。

【0072】

【表2】

表II

実施例	光拡散剤	TPI (ppm)	イルガホス1076 (ppm)	PEPQ (ppm)	溶融流量	黄色度指数	全透過率(%)	光拡散率(%)
4	I	500	1500	—	4.6	6.8	65.3	55.1
G	I	500	—	—	4.7	7.7	64.8	54.3
H	I	500	—	500	5.6	8.3	64.6	54.2

実施例4と比較例G、Hとを比較することにより、この場合も、ポリカーボネート組成物に対するホスフィンとヒンダードフェノールとの相乗効果が示されていることがわかる。実施例4にしたがって作製されたポリカーボネートブラックは、比較例G、Hにしたがって作製されたポリカーボネートブラックより実質的に低い黄色度指数を有する。3枚のポリカーボネートシートの目視検査により、実施例4のシートが他の2枚のシートより無色透明であることがわかる。比較例Hは、トリフェニルホスフィンとジホスホナイト（例えばイルガホスーPEPQ）との組み合わせ物を使用したときには相乗効果は達成されない、ということを示している。トリフェニルホ

スフィンとイルガホスーPEPQとを組み合わせて使用した場合、得られたポリカーボネートシートは、トリフェニルホスフィンのみを使用した場合に比べて着色状態がかなり悪い（すなわち、黄色度指数がより大きい）。

【0073】第3のシリーズの実験においては、実施例5と比較例I～Kを実施例1～4の場合と同様の仕方で行った。但し、使用したポリカーボネートの溶融流量は

40 3.3であった。得られた結果を下記の表IIIに示す。

【0074】

【表3】

表III

実施例	比較例と 剤	光拡散 (ppm)	TPI (ppm)	カルボン酸1076 (ppm)	PEPQ (ppm)	溶融 流量	黄色度 指数	全透過 率 (%)	光拡散 率 (%)
I	I	---	500	---	---	3.9	7.5	65.0	54.5
J	I	---	1000	---	---	3.9	8.1	65.6	55.0
K	I	---	1500	---	---	4.0	8.1	65.2	54.7
5	I	500	1500	---	---	4.3	5.8	65.4	54.9

表 I I I から、ヒンダードフェノールのレベルを増大させると、トリフェニルホスフィンと組み合わせて使用していない場合には、黄色度が増大することがわかる。比較例 I ~ K にしたがって作製したブラックはいずれも、実施例 5 にしたがって作製したブラックより実質的に高い黄色度指数を示している。

【0075】実施例 6 と比較例 L を、別個のシリーズにて、但し実施例 5 と比較例 I ~ K の場合と同様の仕方で

行った。比較例 L においては、さらに 1500 ppm のエボキシ化大豆油 (E S O) を、ポリカーボネート組成物および安定剤組成物と混合した (配合量は、米国特許第 4,722,955 号の実施例 1 に記載の量と同等)。得られた結果を下記の表 IV に示す。

【0076】

【表4】

表IV

実施例	比較例と 剤	光拡散 (ppm)	TPI (ppm)	カルボン酸1076 (ppm)	PEPQ (ppm)	溶融 流量	黄色度 指数	全透過 率 (%)	光拡散 率 (%)
L	I	500	1500	1500	4.3	6.3	65.8	55.2	
6	I	500	1500	---	4.3	5.6	65.4	54.9	

比較例 L と実施例 6 にしたがって作製されたブラックを目視にて調べることにより、比較例 L のブラックのほう

が黄色度が高いことがはっきりわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 ロビン・ジェフリー・リー
アメリカ合衆国テキサス州77566, レ
イク・ジャクソン, アスター・レイン 1
22